

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 040 345

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81103322.4

22 Anmeldetag: 02.05.81

(3) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 233/60**C 07 D 249/08, C 07 D 301/02
C 07 D 303/02, C 07 D 303/22 A 01 N 43/50, A 01 N 43/64

(30) Prioritāt: 16.05.80 DE 3018866 19.02.81 DE 3106076

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.11.81 Patentblatt 81/47

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE 71 Anmelder: BAYER AG Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Holmwood, Graham, Dr. Katernbergerstrasse 184 D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Büchel, Karl Heinz, Prof. Dr. Dabringhausener Strasse 42 D-5093 Burscheid(DE)

(72) Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr. August-Kierspel-Strasse 89 D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

(72) Erfinder: Frohberger, Paul-Ernst, Dr. Willi-Baumeister-Strasse 5 D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Brandes, Wilhelm, Dr. Eichendorffstrasse 3 D-5653 Leichlingen(DE)

(4) 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Fungizide.

Neue 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der allgemeinen Formel

tuiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Fungizide.

in welcher

für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

für ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe steht,

für die Gruppierungen -OCH2-, -CH2CH2- oder -CH = CH- steht,

für Halogen, alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, . Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substi- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Dü-by
Ta

1-Hydroxyethyl-azol-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Fungizide.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1-Hydroxyethylazol-Derivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren und Fungizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte 2-Halogenthyl-trialkyl-ammonium-halogenide pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften aufweisen (vergleiche US-Patentschrift 3 156 554). So läßt sich z.B. mit Hilfe von 2Chlorethyl-trimethyl-ammoniumchlorid eine Beeinflussung
des Pflanzenwachstums, insbesondere eine Hemmung des vegetativen Pflanzenwachstums bei wichtigen Kulturpflanzen erzielen. Allerdings ist die Wirksamkeit dieses
Stoffes, vor allem bei niedrigen Aufwandmengen, nicht
immer ausreichend.

Es ist weiterhin bekannt, daß die 2-Chlorethylphosphonsäure eine pflanzenwachstumsregulierende Wirkung aufweist (vergleiche DE-OS 1 667 968). Die mit dieser Substanz erzielten Ergebnisse sind jedoch ebenfalls nicht immer zufriedenstellend.

..nt

Ferner ist bereits bekannt geworden, daß Zink-ethylen-1,2-bisdithiocarbamidat ein gutes Mittel zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten ist (vergleiche Phytopathology 33, 1113 (1963)). Jedoch ist dessen Einsatz nur beschränkt möglich, da es insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -Konzentrationen nicht immer befriedigend wirksam ist.

Es wurden neue 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der allgemeinen Formel

$$Z_{\underline{m}} \xrightarrow{Z_{\underline{m}}} Y - C - R$$

$$CH_{\underline{2}}$$

$$N \xrightarrow{N} X$$

$$N \xrightarrow{N} X$$

in welcher

- R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- 15 X für ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe steht,
  - Y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- oder -CH=CH- steht,
  - Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substi-

Le A 20 330

tuiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und

m für die Zahlen O, 1, 2 oder 3 steht,

5 sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Die Verbindungen der Formel (I) besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und können deshalb in den beiden optischen Isomerenformen anfallen. Wenn Y für die 10 Gruppierung -CH=CH- steht, können die Verbindungen der Formel (I) zusätzlich in zwei geometrischen Isomeren-

formen vorliegen. Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl die Isomerengemische als auch die einzelnen Isomeren.

15 Weiterhin wurde gefunden, daβ man die l-Hydroxyethylazol-Derivate der Formel (I) erhält, wenn man Oxirane der Formel

$$Z_{m} = 0 - C - R$$

$$O - CH_{2}$$
(II)

in welcher

R,Y,Z und m die oben angegebene Bedeutung haben,

- 4 -

mit Azolen der Formel



in welcher

X die oben angegebene Bedeutung hat,

- in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,
  und gegebenenfalls anschließend an die erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.
- Außerdem wurde gefunden, daß die neuen l-Hydroxyethylazol-Derivate der Formel (I) starke pflanzenwachstumsregulierende und starke fungizide Eigenschaften besitzen.
- Ueberraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1-Hydroxy-azol-Derivate der Formel (I) eine bessere pflanzenwachstumsregulierende Wirkung als das bekannte 2-Chlorethyltrimethylammoniumchlorid und als die ebenfalls bekannte
  2-Chlorethylphosphonsäure, welches anerkannt gut wirksame Stoffe gleicher Wirkungsart sind. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen überraschenderweise eine bessere fungizide Wirkung, als das aus
  dem Stand der Technik bekannte Zink-ethylen-1,2bisdithiocarbamidat, welches eine wirkungsmäßig naheliegende Verbindung ist. Die erfindungsgemäßen Wir (
  stoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Le A 20 330

- 5 -

Die erfindungsgemäßen l-Hydroxyethyl-azol-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel steht R vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, 5 gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen sowie für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Halogen, 10 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen. Z steht vorzugsweise für Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-15 stoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoxy und Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogenalkyl und Halogenalkoxy sowie Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie ins-20 besondere Fluor- und Chloratomen sowie für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy und Phenylalkyl sowie Phenylalkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bzw. im Alkoxyteil, wobei als Substituenten vorzugsweise genannt seien: Halogen und Alkyl 25 mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. X, Y und der Index m haben vorzugsweise die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen R für tert.-Butyl, Isopropyl

oder Methyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch
Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder
Cyclohexyl steht sowie für gegebenenfalls einfach oder
zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,
Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht;
Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.—Butyl, Cyclohexyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenyl,
Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy steht, und X, Y sowie
der Index m die in der Erfindungsdefinition angegebene
Bedeutung haben.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbei-15 spielen genannten Verbindungen folgende Verbindungen der allgemeinen Formel (I) genannt:

$$Z_{m} \xrightarrow{OH} C_{CH_{2}}^{OH}$$

$$X_{N} \xrightarrow{N} X$$

$$(I)$$

_	7	-
---	---	---

Tabelle 1				
z <sub>m</sub>	Y	R	x	
			•	
4-0	-0-CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N(CH)	
4-(O)- c1	n	11	11	
4-0-	n	11	Ħ	٠
4-0-(O)- C1	n	11	IT	
4-CH <sub>2</sub> -O	11	11	. 11	
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	ıτ	17	. п	
4-0-CH <sub>2</sub> -	n	11	п	
4-0-CH <sub>2</sub> -O-Cl	π	11	n	•
3,4-Cl <sub>2</sub>	TI .	n	17	
4-CF <sub>3</sub>	. п	<b>17</b>	11 .	
4-OCF <sub>3</sub>	n	11	n	
4-SCF <sub>3</sub>	es es	- 11	11 .	
4-SCH <sub>5</sub>	п	·	11 · ·	
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11	11		

. X

R

Y

Tabelle 1	(Fortsetzung)

 $\mathbf{z}_{\mathbf{m}}$ 

			• •
4-0	-0-CH <sub>2</sub>	-(O)-C1	N (CH)
4-(O)- C1	n	n	n.
4-0-0	11	11 .	<b>u</b> :
4-0- <del>(</del> )- C1	11	11	n .
4-CH <sub>2</sub> -(O)	11	n .	11
4-CH <sub>2</sub> -O- Cl	11	11	"
4-0-CH <sub>2</sub> -O	II .	II	11
4-0-CH <sub>2</sub> -O-Cl	n	ŧŧ	u • • • • •
3,4-Cl <sub>2</sub>	π	. 11	u .
4-CF <sub>3</sub>	ŧī	11	n .
4-OCF <sub>3</sub>	11	π	17
4-SCF <sub>3</sub>	11	11	11
4-SCH <sub>3</sub>	II		<b>11</b> .
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	π ,	11	11

Tabelle 1 (Fortsetzung)					
$z_{ m m}$	Y	R	x		
4-0	-0-CH <sub>2</sub> -	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N (CH)		
4-{O}- C1	n	Ħ	n		
4-0-(0)	Ħ	Ħ	n		
4-0-(O)- C1	'n	Ħ	Ħ		
4-CH <sub>2</sub> -O	n	п	Ħ		
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	n	n	n		
4-0-CH <sub>2</sub> -O	n	п .	Ħ		
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	n	n	n		
3,4-Cl <sub>2</sub>	п	<b>n</b> .			
4-CF <sub>5</sub>	n	n	n		
4-OCF <sub>3</sub>	π	n	n		

4-SCF<sub>3</sub>

4-SCH<sub>3</sub>

4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**X** 

R

Y

Tabelle 1	(Fortsetzung)

 $z_{\rm m}$ 

	•	-	
4-(0)	-0-CH <sub>2</sub> -	-(H)	N (CH)
4- <del>(0)-</del> c1		11	<b>II</b>
4-0-(0)	II	n	n
4-0-O- C1	n .	п	n .
4-CH <sub>2</sub> -O	11	11	11 *
4-CH <sub>2</sub> -O-Cl	11	π	<b>n</b>
4-0-CH <sub>2</sub> -O	#	<b>11</b>	m .
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	. 11	#	m .
3,4-Cl <sub>2</sub>	11	Ħ	11 · ::
4-CF <sub>3</sub>	11	n	11
4-OCF <sub>3</sub>	u	n	11
4-SCF <sub>3</sub>	n	tt	Ħ
4-SCH <sub>3</sub>	n -	π	n
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11		Ħ

- 11 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)					
$z_{\mathtt{m}}$	Y	R	х		
		•			
4-0	-0-CH <sub>2</sub> -	$\prec$	N(CH)		
4-(O)- C1	· п	CH <sub>3</sub>			
4-0-(0)	Ħ	. 11	H .		
4-0-(O)- C1	Ħ	<b>11</b> .	Ħ		
4-CH <sub>2</sub> -O	II	Ħ	n		
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	11	Ħ			
4-0-CH <sub>2</sub> -O	Ħ	17	n		
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	π	Ħ	п		
3,4-Cl <sub>2</sub>	n		tt		
4-CF <sub>3</sub>	и	π .	п		
4-0CF <sub>3</sub>	<b>n</b>	11	n		
4-SCF <sub>3</sub>	11	. 11	п		
4-SCH <sub>3</sub>	n	Ħ	tt		
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n	11			

- 12 -

Tabelle 1 (Forsetzung)					
z <sub>m</sub>	Y	R	<b>X</b> -		
4-0	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	N (CH)		
4-(O)- C1	11	Ħ	Ħ		
4-0-(0)	π	n	TI .		
4-0-O- C1	11	11	11		
4-CH <sub>2</sub> -O	11	n	n .		
4-CH <sub>2</sub> -O- Cl	11	n.	11		
4-0-CH <sub>2</sub> -O	11	n	tt		
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	11	· 11	n		
3,4-Cl <sub>2</sub>		11	ti .		
4-CF <sub>3</sub>	"	tt	11		
4-0CF <sub>3</sub>	п	11	TT .		
4-SCF <sub>3</sub>	π	. 11	. 11		
4-SCH <sub>3</sub>	11	11	11		

4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Tabelle 1 (Fortsetzung)					
Z <sub>m</sub>	Y	R	x		
•	•				
4-6	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C)-c1	N(CH)		
4- <del>(O)-</del> c1	Ħ	n	n		
4-0-(0)	Ħ	. 11	n		
4-0-O- C1	. 44	<b>17</b>	π		
4-CH <sub>2</sub> -O	п	n	n		
4-CH <sub>2</sub> -O- Cl .	, <b>n</b>	η .	, u		
4-0-CH <sub>2</sub> -O	. "	π	n .		
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	. н	. п	11		
3,4-Cl <sub>2</sub>	π	n	11		
4-CF <sub>3</sub>	π	n	π		
4-0CF <sub>3</sub>	n	·	· 		
4-SCF <sub>3</sub>	Ħ	π	π		
4-SCH <sub>3</sub>	n	TT .	n		
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	. **	Ħ	n		

Tahelle	1	(Fortsetzung)

z <sub>m</sub>	Y	<b>R</b> .	X	
	6 mm4		•	
4-(0)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH)	
4-{O}- c1	11	Ħ	11	
4-0-(0)	. 11	n	n	
4-0-O- C1	11	11	11 .	
4-CH <sub>2</sub> -(O)	<b>51</b>	tt	lf .	
4-CH <sub>2</sub> -O-Cl	Ħ	11	· 11	
4-0-CH <sub>2</sub> -O	n .	<b>n</b> .	11	
4-0-CH <sub>2</sub> -O-Cl	n	11 .		
3,4-Cl <sub>2</sub>	11	n	tt	
4-CF <sub>3</sub>	11	π	π	
4-OCF <sub>3</sub>	11	. 11	11	
4-SCF <sub>3</sub>	п	. n	11	
4-SCH <sub>3</sub>	π	11	<b>11</b> .	
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ħ	n .	11	

	4 5	
_	15	-

Tabelle 1 (Fortse	tzung)	15 -	
z <sub>m</sub>	Y	R	x
4-0	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(H)	N (CH)
4- <b>(</b> )- c1	π	Ħ	. n
4-0-(0)	Ħ	n	п
4-0-O- C1	π	п	n
4-CH <sub>2</sub> -O	n		п
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	Ħ	<b>".</b> .	π
4-0-CH <sub>2</sub> -O	п	τ.	n
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1		. 11	m
3,4-Cl <sub>2</sub>	11		n
4-CF <sub>3</sub>	п	n	Ħ
4-0CF <sub>3</sub>	m··	#	11
4-SCF <sub>3</sub>	#	Ħ	. 11
4-SCH <sub>3</sub>	11	π .	11
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n	tt	u ·

		•	
- 1 - 11 - 1 /Ports	etanna)	16 -	
Tabelle 1 (Forts	Y	<b>R</b>	x
$z_{\mathtt{m}}$	1	Λ	
	•		~
		. /	
4-(0)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	N	n (ch)
4-(O)- C1	n ·	CH <sub>3</sub>	n
4-0-0	17	11	H
4-0-O- C1	n	Ħ	Ħ
4-CH <sub>2</sub> -O	11	π .	
4-CH <sub>2</sub> -O-Cl	. "		. #
4-0-CH <sub>2</sub> -	П	Ħ .	
4-0-CH <sub>2</sub> -O-Cl	tt	n	11
3,4-Cl <sub>2</sub>		- 17	11
4-CF <sub>3</sub>	u	π	n
4-0CF <sub>3</sub>	11	n	11
4-SCF <sub>3</sub>	11	- IT	

4-SCH<sub>3</sub>

4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

- 17 - Tabelle 1 (Fortsetzung)			
Z <sub>m</sub>	Y	R	x
4	-CH=CH-	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n(ch)
4-(O)- C1	Ħ	n	п
4-0-(0)	Ħ	11	# _
4-0-(O)- C1	. п	11	n
4-CH <sub>2</sub> -O	Ħ	11	n
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	·	n	11
4-0-CH <sub>2</sub> -O	. ш	n	11
4-0-CH <sub>2</sub> -O-Cl	n .	п	π
3,4-Cl <sub>2</sub>	n	n	п
4-CF <sub>3</sub>	Ħ	n	11
4-0CF <sub>3</sub>	Ħ	n	п
4-SCF <sub>3</sub>	n	. • #	π
4-SCH <sub>3</sub>	η .	n n	n

4-C(CH<sub>5</sub>)<sub>5</sub>

Tabelle 1 (Fortsetzung)				
z <sub>m</sub>	<b>Y</b> .	R	<b>x</b> .	
4-(0)	-CH=CH-	-(O)-C1	n (CH)	
4-(O)- C1	<b>11</b>	11	4.	
4-0-0	. <b>n</b>	n	11	
4-0-O- C1	η	11	tt	
4-CH <sub>2</sub> -O	II.	11	11:	
4-CH <sub>2</sub> -O- Cl	Ħ	n.	п .	
4-0-CH <sub>2</sub> -	11 -	. 11		
4-0-CH <sub>2</sub> -O-Cl	Π	n	. III	
3,4-Cl <sub>2</sub>	11	11	11	
4-CF <sub>3</sub>	n	11	11	
4-0CF <sub>3</sub>	11	n	tt	
4-SCF <sub>3</sub>	π .	u .	u .	
4-SCH <sub>3</sub>	n .	n	B	

4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

•••	19	-
-----	----	---

Tabelle 1 (Fortsetzung)				
$z_{\mathtt{m}}$	Y	R	x	
4-0	-CH=CH-	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH)	
4-(O)- C1	Ħ	n	11	
4-0-(0)	11	11	11	
4-0-(O)- C1	n	. "	11	
4-CH <sub>2</sub> -O	11	. #	ır	
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	"	п.	· n	
4-0-CH <sub>2</sub> -O	n .	π.	<b>n</b> .	
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	п			
3,4-Cl <sub>2</sub>	Ħ		11	
4-CF <sub>3</sub>	11	π	п	
4-0CF <sub>5</sub>	. #	. π	. #	
4-SCF <sub>3</sub>	n	П	п	
4-SCH <sub>3</sub>	n		tt	
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ħ	и .	11	

_	20	_
---	----	---

Tabelle 1 (Fortset	zung)		•
$z_{m}$	Y	R	X
4-0	-Сн=Сн-	—(H)	N(CH)
4-(O) C1	11	11	11 .
4-0-(0)	11	11	ff .
4-0-(O)- Cl	. 11	п	If
4-CH <sub>2</sub> -O	Ħ	11	11 .
4-CH <sub>2</sub> -O- Cl	11	ti	п .
4-0-CH <sub>2</sub> -O	Ħ	11	11
4-0-CH <sub>2</sub> -O-C1	n	π	n.
3,4-Cl <sub>2</sub>	11	11	n ·
4-CF <sub>5</sub>	. 11	11	11
4-OCF <sub>3</sub>	11	tī	u g
4-SCF <sub>3</sub>	п	11	11
4-SCH <sub>3</sub>	π	Ħ	
4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n	n .	<b>11</b> ;

-	21	_

Tabelle 1 (Fortsetzung)				
z <sub>m</sub>	Y	R	X	
4-(0)	-CH=CH-	$\overline{A}$	n (CH)	
4-(O) c1	Π	CH <sub>3</sub>	, <b>n</b>	
4-0-(0)	n		п	
4-0-(C)- C1	ii .	17	π	
4-CH <sub>2</sub> -O		ti	n	
4-CH <sub>2</sub> -O- C1	π.	n.	It	
4-0-CH <sub>2</sub> -C	π	n .	n	
4-0-CH <sub>2</sub> -C)-C1	n ·	11	п	
3,4-C1 <sub>2</sub>	n .	n	11	
4-CF <sub>3</sub>	Ħ	π	n	
4-0CF <sub>3</sub>	n	. #	11	
4-SCF <sub>3</sub>	n	n	. 17	
4-SCH <sub>3</sub>	· #	. 11	u .	
4-C(CH <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	ii .	17	n .	

	22	
_	22	_

Tabelle 1	(Fortsetzung)		
$z_{\mathtt{m}}$	· У	R	·X
-			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
4-Cl	-0-CH <sub>2</sub> -	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH)
4-F	11	n	Ħ
4-CH <sub>3</sub>	n	11	Ħ
4-C1	-0-CH <sub>2</sub> -	-(H)	N (CH)
4-F	n	IT	11
4-CH <sub>3</sub>		n	n :
	• .	_	
4-Cl	-0-CH <sub>2</sub> -		N (CH)
4-F	11	CH <sub>3</sub>	n ·
4-CH <sub>3</sub>	. "	II	17
4-Cl	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$-CH(CH_3)_2$	N (CH)
4-F	<b>π</b> .	11	17
4-CH <sub>3</sub>	. 11.	tt	1f -

Tabelle 1 (Fortsetzung)						
Z <sub>m</sub>	Y	R	x			
4-Cl	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-(H)	N(CH)			
4-F	n	11	11			
4-CH <sub>3</sub>	n ·	n	11			
4-C1	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\exists$	N(CH)			
4-F	п	CH <sub>3</sub>	11			
4-CH <sub>3</sub>	n	. 4	. 11			
4-C1	-CH=CH-	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH)			
4-F	π	11	11			
4-CH <sub>3</sub>	π .	11	π			
•						
4-C1	-CH=CH-	-(H)	N (CH)			
4-F	. "	n ·	11			
4-CH <sub>3</sub>	Π	-11	W			

Tabelle 1 (Fortsetzung) - 24 -					
Z <sub>m</sub>	Y	· R	x		
4-C1	-сн=сн-		N(CH)		
4-F		CH <sub>5</sub>	11 .		
4-CH <sub>5</sub>	. 11	11	. 11		
			: -:		
2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH3)3	N(CH)		
4-CH <sub>3</sub>	11	11	11		
4-Cl, 2-CH <sub>3</sub>	п	Ħ	tr		
		• .	•		
2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH=CH-	$-C(CH_3)_3$	N(CH)		
4-CH <sub>5</sub>	π	· n	17		
4-C1, 2-CH <sub>3</sub>	n .	11	Ħ		
4-F	-0-CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	и(сн)		
2-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH3)3	N.		
4-F	-CH=CH-	-C(CH5)5	И		

Verwendet man beispielsweise 2-(4-Chlorphenoxy-methyl)-2-tert.-butyl-oxiran und 1,2,4-Triazol als Ausgangsstoffe, so kann der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

5 C1-
$$O-CH_2-C-C(CH_3)_3$$
 +  $N-N$ 

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxirane sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser

Formel haben R, Y, Z und der Index m vorzugsweise die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten bzw. für den Index m genannt wurden.

## 15 Die Oxirane der Formel

$$Z_{m}$$
  $\longrightarrow$   $Y-C-R$  (II)

in welcher Le A 20 330

- R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>oder -CH=CH- steht,
- für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy,
  Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy,
  Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und
  - m für die Zahlen O, 1, 2 oder 3 steht,

sind neu.

5

Die Oxirane der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man Ketone der Formel

in welcher

R, Y, Z und m die oben angebene Bedeutung haben,

20 entweder

- 27 -

α) mit Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel

in Gegenwart eines Verdünnungsmttels umsetzt,

 $\beta$ ) mit Trimethylsulfonium-methylsulfat der oder Formel

$$\begin{bmatrix} (+) \\ (CH3)3S \end{bmatrix} CH3SO4 (VI)$$

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels sowie in Gegenwart einer Base umsetzt.

Die bei der Herstellung der Oxirane der Formel (II)
als Ausgangsstoffe benötigten Ketone der Formel (IV)
sind bekannt (vgl. DE-PS 22 01 063, DE-OS 27 05 678,
DE-OS 27 37 489, Tetrahedron 31, 3 (1975) und
Chemical Abstracts 84, 73 906 n) oder lassen sich nach
im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Das bei der Verfahrensvariante (%) benötigte Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel (V) ist ebenfalls bekannt (vgl. J. Amer. Chem. Soc. 87, 1363-1364 (1965)). Es wird bei der obigen Umsetzung in frisch zubereitetem Zustand verarbeitet, indem man es in situ durch Umsetzung von Trimethyloxosulfoniumjodid mit Natriumhydrid bzw. Natriumamid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erzeugt.

Das bei der Verfahrensvariante (B) benötigte Trimethylsulfonium-methylsulfat der Formel (VI) ist

20

ebenfalls bekannt (vgl. Heterocycles 8, 397 (1977)). Es wird bei der obigen Umsetzung ebenfalls in frisch hergestelltem Zustand eingesetzt, indem man es durch Reaktion von Dimethylsulfid mit Dimethylsulfat in situ erzeugt.

Bei der Variante (%) des Verfahrens zur Herstellung der Oxirane der Formel (II) kommt als Verdünnungmittel vorzugsweise Dimethylsulfoxid in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der oben

10 beschriebenen Verfahrensvariante (%) innerhalb eines
größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen
arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und
80°C.

Die Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der
Oxirane der Formel (II) nach der Variante (X) und
die Aufarbeitung des bei dieser Synthese anfallenden
Reaktionsgemisches erfolgen nach üblichen Methoden
(vgl. J. Amer. Chem. Soc. 87, 1363-1364 (1965)).

Bei der Variante (8) zur Herstellung

der Oxirane der Formel (II) kommt als inertes organisches Lösungsmittel vorzugsweise Acetonitril in
Betracht.

Als Basen können bei der Varfahrensvariante (B) starke anorganische oder organische Basen verwendet werden. Vorzugsweise in Frage kommt Natriummethylat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der oben be-

5

schriebenen Verfahrensvariante (8) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

- Die Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der Oxirane der Formel (II) nach der Variante (B) und die Aufarbeitung des bei dieser Synthese anfallenden Reaktionsproduktes erfolgen nach üblichen Methoden (vgl. Heterocycles 8, 397 (1977)).
- Die Oxirane der Formel (II) können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls ohne Isolierung direkt weiter umgesetzt werden.

Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden Azole sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht X vorzugsweise für die Reste, die bereits in der Erfindungsdefinition für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Azole der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie z.B. Ethanol und Methoxyethanol; Ketone, wie z.B. 2-Butanon; Nitrile, wie z.B. Acetonitril; Ester, wie z.B. Essigester; Ether, wie z.B. Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol und Toluol; oder Amide, wie

## z.B. Dimethylformamid.

Als Basen kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonate, wie z.B. Natrium- und Kaliumcarbonat; Alkalihydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid; Alkalialkoholate, wie z.B. Natrium- und Kalium-methylat und -ethylat; Alkalihydride, wie z.B. Natriumhydrid; sowie niedere tertiäre Alkylamine, Cycloalkylamine und Aralkylamine, wie ins-

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen O und 200°C, vorzugsweise zwischen 15 60 und 150°C.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 1 und 50 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 25 bar.

- 20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol Oxiran der Formel (II) vorzugsweise 1 bis 2 Mol Azol und gegebenenfalls 1 bis 2 Mol Base ein. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.
- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel (I) können in Säureadditions-Salze bzw. Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von physiologisch verträglichen Säureadditionssalzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, monound bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren,wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise Salze von Metallen der 20 II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen und Nickel beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Metall-Komplexe von Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten

werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zur Verbindung der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, Isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe greifen in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.

Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen eingesetzt werden. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem

20 Interesse, denn dadurch kann die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen, an Straßenrändern, auf Flughäfen oder in Obstanlagen reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe von Pipelines oder Überlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Zuwachs der Pflanzen unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide

eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, ohne daß die Gefahr besteht, daß das Getreide lagert.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung, sodaß Mehrerträge bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden können. Ein Vorteil der so erzielten kleineren Pflanzen ist auch, daß die Kultur leichter bearbeitet und beerntet werden kann.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragsteigerungen führen, daß die Nährstoffe und Assimilate in stärkerem Maße der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

15 Hit Wachstumsregulatoren läßt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzerteile geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums führen, dadurch daß mehr Assimilate gebildet werden, sodaß mehr oder größere Früchte entstehen.

Ertragssteigerungen können in manchen Fällen durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne daß sich Änderungen des vegetativen Wachstums bemerkbar machen. Ferner kann mit Wachstums-regulatoren eine Veränderung der Zusammensetzung der Pflanzen erreicht werden, was wiederum zu einer Qualitätsverbesserung der Ernteprodukte führen kann. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie in Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern. Auch ist es beispielsweise möglich, den Abbau erwünschter Inhaltsstoffe, wis z.B.

Zucker in Zuckerrüben oder Zuckerrohr, mit Wachstumsregulatoren vor oder nach der Ernte zu hemmen. Außerdem läßt sich die Produktion oder der Abfluß von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen positiv beeinflussen. Als Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflußt werden. Auch kann eine Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine große Bedeutung hat.

Durch den Einsatz von Wachstumsregulatoren läßt sich die Verzweigung der Pflanzen steuern. Einerseits kann durch Brechen der Apikaldominanz die Entwicklung von Seitentrieben gefördert werden, was besonders im Zierpflanzenbau auch in Verbindung mit einer Wuchshemmung sehr erwünscht sein kann. Andererseits ist es aber auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen. Für diese Wirkung besteht z.B. großes Interesse im Tabakanbau oder bei der Anpflanzung von Tomaten.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen zen herabzusetzen.

Ebenso läßt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden. Andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis zu einem gewünschten Maße gefördert werden ("Ausdünnung"), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man die Eigenart eini-

ger Obstarten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedl: Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit Wachstumsregul ren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlikräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglicher eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung oder auch Verzögerung der Reife des Erntegutes vor oder nach der Ernte reichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läß Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Frucht ausfärbung verbessern. Darüberhinaus kann mit Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Kcnzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß z.B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflußt werden, sodaß die Pflanzen, wie z.B. Ananas oder Zier20 pflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen. Eine Verzögerung des Austriebes von Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachstumsregulatoren kann in frostgefährdeten
25 Gebieten erwünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu vermeiden.

Schließlich kann mit Wachstumsregulatoren eine Resistenz der Pflanzen gegen Frost, Trockenheit oder hohen Salzgehalt des Bodens induziert werden. Hierdurch wird die Kultivierung von Pflanzen in Gebieten möglich, die hierzu normalerweise ungeeignet sind.

Le A 20 330

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Piasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

- Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.
- 15 Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung solcher Pilze eingesetzt werden, die echte Mehltauerkrankungen hervorrufen; so zur Bekämpfung von Erysiphe-Arten, wie z.B. gegen den Erkämpfung von Erysiphe-Arten, wie z.B. gegen den Ergeer des Gersten- bzw. des Getreidemehltaus (Erysiphe graminis).

Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur eine protektive Wirkung
entfalten, sondern auch systemisch wirksam sind. So
gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen,
wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen
der Pflanze zuführt.

5

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

5 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und / oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und / oder Dispergiermitteln und / oder lo schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlor-15 benzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton. Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. 20 Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkoh wasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoli-25 ne, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granu-30 late aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und / oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-35 polyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie

Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Poly5 mere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, lo Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen o,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen o,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, In-15 sektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsrequlatoren.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen Schäume, Suspensionen, Spritzpul20 ver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den 25 Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Pflanzenwachstumsregulatoren können die Aufwandmengen in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg an Wirkstoff.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe als Pflanzenwachstumsregulatoren gilt, daß die Anwendung in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird,dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen Stoffe als Fungizide kann die Aufwandmenge je nach Art der Applikation in einem größeren Bereich varriiert werden. So liegen die Wirkstoffkonzentrationen bei der Behandlung von Pflanzenteilen in den Anwendungsformen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %. Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt. Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungs-ort erforderlich.

5

10

15 -

20

## Herstellungsbeispiele

## Beispiel 1

72,15 g (0,3 Mol) 2-(4-Chlorphenoxy-methyl)-2-tert.-5 butyl-oxiran und 24,15 g (0,35 Mol) 1,2,4-Triazol werden in 120 ml Ethanol 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingeengt, der Rückstand in 200 ml Essigester aufgenommen und erhitzt. Danach wird im Eisbad abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und mit Essigester nachgewaschen. Das Filtrat wird eingeengt,. 10 der Rückstand in Ether/Hexan gelöst und mit Chlorwasserstoff begast. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Ether nach und erhält durch Zugabe von Essigester/ l n Natronlauge die freie Base. Man erhält 60,2 g (65% der Theorie) 2-(4-Chlorphenoxy-methyl)-3,3-dimethyl-1-(1.2.4-triazol-l-yl)-butan-2-ol vom Schmelzpunkt 84-87°C.

## Herstellung des Ausgangsproduktes

(II-1) 
$$C1-CH_2-C-C(CH_3)_3$$
  
 $O-CH_2$ 

Eine Lösung von 189 ml (2,0 Mol) Dimethylsulfat in 1200 ml absolutem Acetonitril wird bei Raumtemperatur 5 mit einer Lösung von 162 ml (2,2 Mol) Dimethylsulfid in 400 ml absolutem Acetonitril versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Danach werden 118.8 g (2,2 Mol) Natriummethylat zugegeben. Man läßt 30 Minuten rühren und versetzt 10 dann innerhalb von 30 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 272 g (1,2 Mol) l-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on in 600 ml absolutem Acetonitril. Man läβt das Reaktionsgemisch über Nacht nachrühren. Anschließend wird eingeengt, der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt, die organische Phase ab-15 getrennt, zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält 242,4 g (84% der Theorie) 2-. 20 (4-Chlorphenoxy-methyl)-2-tert.-butyl-oxiran vom Siedepunkt 115-22°C/0,003 mm Hg-Säule und vom Schmelzpunkt 50-52°C.

## Beispiel 2

2,71 g (0,1178 Mol) Natrium in 250 ml absolutem Ethanol werden mit 8,02 g (0,1178 Mol) Imidazol versetzt.
5 Innerhalb von 30 Minuten läßt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 14,17 g (0,0589 Mol) 2-(4-Chlorphenoxymethyl)-2-tert-butyl-oxiran in 100 ml Ethanol zutropfen. Danach wird das Reaktionsgemisch 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt, eingeengt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Man extrahiert dreimal mit 1 n Salzsäure, neutralisiert die vereinigten Salzsäurephasen mit Natriumhydrogencarbonat und extrahiert anschließend mit Essigester. Nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man 11,6 g (64% der Theorie) 2-15 (4-Chlorphenoxy-methyl)-3,3-dimethyl-1-(imidazol-1-yl)-butan-2 ol vom Schmelzpunkt 154-55°C.

# Beispiel 3

Eine Lösung von 17,75 g (0,075 Mol) 2-(4-Chlorphenyl-ethenyl)-2-tert-butyl-oxiran und 6,9 g (0,1 Mol) 1,2,4-Triazol in 30 ml Ethanol wird 20 Stunden bei 150°C im Bombenrohr erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der kristalline Rückstand mit Ether verrührt. Der Feststoff wird anschließend abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 17,7 g (77% der Theorie) 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(imidazol-1-yl-methyl)-1-penten-3-ol vom Schmelzpunkt 139-41°C.

## Beispiel 4

5

10

Eine Lösung von 17,9 g (0,075 Mol) 2-(4-Chlorphenylethyl)-2-tert.-butyl-oxiran und 6,9 g (0,1 Mol) 1,2,4-Triazol in 30 ml Ethanol wird 20 Stunden bei 150°C im Bombenrohr erhitzt. Man läßt abkühlen und engt die Reaktionslösung ein. Der Rückstand wird in Ether gelöst, dreimal mit Wasser und einmal mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule chromatographiert (Laufmittel: Dichlormethan/Essigester 1:1). Man erhält 12,3 g (53,2% der Theorie) 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol als zähflüssiges Oel.

#### Le A 20 330

In analoger Weise wurden die nachfolgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhalten:

Tabelle 2:

$$Z_{m} \xrightarrow{OH} Y - C - R$$

$$CH_{2} \qquad (I)$$

$$N \qquad X$$

Bsp.	z <sub>m</sub> .	Y	R	x	Schmelzpunkt (°C)
T- 5	4-C1,2-CH <sub>3</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	N	125,5-29
6	2,4-Cl <sub>2</sub>	_	$-C(CH_3)_3$	N	120,5-23,5
7	4-CH <sub>3</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -		N	98-101,5
8	2-CH <sub>3</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -		N	89-101
9	4-F	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	N	91-95,5
10	2-CH <sub>3</sub>	-CH=CH-	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N	Oel
11	4-Cl .	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	N	212(Zers.) (xHCl)
12	2,4-Cl <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	CH	152-54
13	4-CH <sub>3</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	CH	129-31 .
14	2-CH <sub>3</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	ĊH	123-24
15	4-Cl, 2-CH <sub>3</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	CH	157-59
16	4-Cl	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	CH	157,5-59,5
17.	4-F	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	CH	124-25
. 18	2-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH5)5	CH	94-99
19	4-C1	-CH=CH-	$-C(CH_3)_3$	CH	158,5-62
20	4-F .	-CH=CH-	-C(CH3)3	CH	144-46
21	2-CH <sub>3</sub>	-CH=CH-	-C(CH3)3	CH	127-32
22	4-C1	-0-CH <sub>2</sub> -	-(o)- c1	СН	216-17
	Ī				$(x^{1}/_{2} NDS)^{*}$

<sup>\*</sup> NDS= 1,5-Naphthalindisulfonsäure

Bsp.	Z <sub>m</sub>	Y	R ·	x	Schmelz- punkt ( <sup>O</sup> C)
23	4-CH <sub>3</sub>	-CH=CH-	-c(cH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N	117-19
24	4-CH <sub>3</sub>	-CH=CH-	$-C(CH_3)_3$	CH	144-46
25	2,6-Ćl <sub>2</sub>	-CH=CH-	$-c(CH_3)_3$	СН	110-16
26	4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$-C(CH_3)_3$	N	Öl
27	2,4-C1 <sub>2</sub>	-сн <sub>2</sub> -сн <sub>2</sub> -		СН	118-19
28	4-©	-о-сн <sub>э</sub> -	"3,3	n	169-70,5
29	2-C1	-0-CH <sub>2</sub> -	n		122-24
30	2-C1	-о-сн <sub>2</sub> -	<b>n</b> ·	N	109-11
31	2,4-Cl <sub>2</sub>	-СH <sub>2</sub> -СH <sub>2</sub> -	u	"	94-95
32	2-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	<b>t</b> 1		82-83
			Ć1		
33	4-C1 .	-o-cH <sub>2</sub> -	- <b>⊘</b> -cı	СН	134-35,5
34	4-🔘	-0-CH <sub>2</sub> -	-с (сн <sub>3</sub> ) 3	N	118-19,5
35	4-Cl	-о-сн <sub>2</sub> -	- <b>⊚</b> -c1	<b>n</b>	81-85
36	4-Cl .	-o-cH <sub>2</sub> -	- <b>⊘</b> c1		149-51
37 .	4-F	-0-CH <sub>2</sub> -	-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	СН	141-42
38	4-F	-о-сн <sub>2</sub> -	" J	N	73-75
39	3-C1	-0-CH <sub>2</sub> -	n	СН	124
40	2-C1, 4-F	-о-сн <sub>2</sub> -	11	n	137
41	3-C1	-о-сн <sub>2</sub> -		N	72
42	2-C1, 4-F	-о-сн <sub>2</sub> -	11		130
43	3,4-Cl <sub>2</sub>	-о-сн <sub>2</sub> -	89	n	124
44	4-CH <sub>3</sub>	-сн <sub>2</sub> -сн <sub>2</sub> -	n	СН	101-03
45	4-F	-CH=CH-	17	N	129-31
46	4-© -c1	-о-сн <sub>2</sub> -	11	СН	174-76

Bsp. Nr.	z <sub>m</sub>	Y	R	x	Schmelz- punkt (°C)
47	4- <b>(</b> )-C1	-0-CH <sub>2</sub> -	-C (CH <sub>3</sub> ) 3	N	109-11
48		-0-CH <sub>2</sub> -	"	N .	84-85
49	4-OCH <sub>3</sub>	-о-сн <sub>2</sub> -	tt	17	63-66
50	4-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-o-cH <sub>2</sub> -	n	11	75-78
51	4-OCF <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -	11	17	$n_D^{20} = 1,4902$

Entsprechend Beispiel 1 werden die nachfolgenden Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (II) erhalten:

Tabelle 3:

Bsp.	Z <sub>m</sub> .	Y	R	Siedepunkt(°C)/ mm Hg-Säule
II- 2 II- 3 II- 4 II- 5 II- 6 II- 7 II- 8	2,4-Cl <sub>2</sub> 4-CH <sub>3</sub> 2-CH <sub>3</sub> 4-Cl,2-CH <sub>3</sub> 4-Cl 2,4-Cl <sub>2</sub> 4-F	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> " " " " " " " " "	125-27/0,3 85/0,07 89/0,07 114-17/0,33 99-103/0,005 79/0,004 79-89/0,003 74-78/0.003
II- 9 II-10	4-CH <sub>3</sub> 2-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	ti	74-78/0,003 95/0,005

Bsp.	z <sub>m</sub>	Y	. R	Siedepunkt (°C)/ mm Hg-Säule
II-11 II-12 II-13	2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH=CH- -CH=CH- -CH=CH-	11 11	Fp. 61-62,5 nicht isoliert nicht isoliert
	4-F 2-CH <sub>3</sub> 2,6-Cl <sub>2</sub>	-CH=CH- -CH=CH- -CH=CH-	11 11	75/0,005 71-74/0,01 nicht isoliert

Die gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

In diesen Beispielen werden die nachstehend angegebenen Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:

$$(A) = C1 - CH2 - CH2 - P - OH$$

2-Chlorethylphosphonsäure

(B) = C1- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C1 
$$\ominus$$

2-Chlorethyl-trimethyl-ammoniumchlorid

(C) = 
$$CH_2$$
 -  $NH$  -  $C$  -  $S$  Zn  $CH_2$  -  $NH$  -  $C$  -  $S$ 

Zink-ethylen-1,2-bisdithiocarbamidat

#### Beispiel A

### Wuchshemmung bei Zuckerrüben

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbita

5 Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebei Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser die gewünschte Konzentration auf.

Zuckerrüben werden im Gewächshaus bis zur vollen Ausbildung der Keimblätter angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 14 Tagen wird der Zuwachs der Pflanzen gemessen und die Wuchshemmung in Prozent des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 0 % Wuchshemmung ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen. 100 % Wuchshemmung bedeutet Stillstand des Wachstums.

Die erfindungs gemäßen Wirkstoffe 1 und 7 zeigen in dies 20 Test bessere Wuchshemmung als die aus dem Stand der Tec nik bekannte Substanz (B).

#### Beispiel B

## Wuchshemmung bei Sojabohnen

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile Methanol

5 Emulgator : 2 Gewichtsteile Polyoxyethylen-Sorbitan-

Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

10 Junge Sojabohnenpflanzen werden in dem Stadium, in dem die ersten Folgeblätter entfaltet sind, mit den Wirkstoffzubereitungen tropfnaß besprüht. Nach 2 Wochen wird der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontrollpflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe 5 und 1 zeigen in diesem Test eine bessere Wuchshemmung als die aus dem Stand der Technik bekannte Substanz (B).

#### Beispiel C

5

#### Wuchshenmung bei Baumwolle

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteile Polyoxyethylen-Sorbitan-

Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5.Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird der Zuwachs der Pflanzen gemessen und die Wuchshemmung in Prozent
- des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe 1 und 7 zeigen in diesem Test eine bessere Wuchshemmung als die aus dem Stand der 20 Technik bekannte Substanz (A).

## Beispiel D

## Stimulierung der CO, -Assimilation bei Sojabohnen

Sojabohnen werden, wie im Beispiel (B) beschrieben, mit den Wirkstoffzubereitungen behandelt. 7 Tage nach der Behandlung wird an Blattscheiben dieser Pflanzen und entsprechender Kontrollpflanzen die CO<sub>2</sub>-Assimilation mit Hilfe eines Infrarotanalysators gemessen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe 5, 9, 18 und 28 zeigen in den Konzentrationen 250, 500 und 1000 ppm eine gegenüber den Kontrollen deutlich erhöhte CO<sub>2</sub>-Assimilation. Dieser Effekt läßt Ertragssteigerungen durch den Wirkstoff erwarten.

### <u> Peispiel E</u>

5

Erysiphe-Test (Gerste) /protektiv/

Lösungsmittel: 100 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 0,25 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-

ether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Kenzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp.hordei bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Ter15 peratur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt, um die Entwicklung von
Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Ueberlegenheit in der Wirksamkeit gegen
20 über der aus dem Stand der Technik bekannten Substanz(C)

zeigen bei diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 5,6,1,7,8,9,2,12,13 und

15.

#### Beisniel F

15

20

Gerstenmehltau-Test (Erysiphe graminis var.hordei)/
systemisch (pilzliche Getreidesproßkrankheit)

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt als pulverförmige Saatgutbehandlungsmittel. Sie werden hergestellt durch Abstrecken des Wirkstoffes mit einem
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Talkum und Kieselgur zu einer feinpulverigen Mischung mit der gewünschten
Wirkstoffkonzentration.

Zur Saatgutbehandlung schüttelt man Gerstensaatgut mit dem abgestreckten Wirkstoff in einer verschlossenen Glasflasche. Das Saatgut sät man mit 3 x 12 Korn in Blumentöpfe 2 cm tief in ein Gemisch aus einem Volumenteil Fruhstorfer Einheitserde und einem Volumenteil Quarzsand ein. Die Keimung und der Auflauf erfolgen unter günstigen Bedingungen im Gewächshaus. 7 Tage nach der Aussaat, wenn die Gerstenpflanzen ihr erstes Blatt entfaltet haben, werden sie mit frischen Sporen von Erysiphe graminis var.hordei bestäubt und bei 21-22°C und 80-90% rel.Luftfeuchte und 16-stündiger Belichtung weiter kultiviert. Innerhalb von 6 Tagen bilden sich an den Blättern die typischen Mehltaupusteln aus.

- Der Befallsgrad wird in Prozent des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. So bedeutet O% keinen Befall und 100% den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist um so wirksamer je geringer der Mehltaubefall ist.
- Eine deutliche Ueberlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber der aus dem Stand der Technik bekannten Substanz (C) zeigt bei diesem Test z.B. die Verbindung gemäß folgendem Herstellungsbeispiel: 5.

#### Patentansprüche

1) 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der Formel

$$Z_{\underline{m}} = Y - C - R$$

$$C + R$$

$$C +$$

in welcher

- 5 R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes
  Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
  - X für ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe steht,
- 10 Y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>oder -CH=CH- steht,
- Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy,
  Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy,
  Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls
  substituiertes Phenylalkoxy steht und
  - m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,
- 20 sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalze-Komplexe.
  - 2) 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der Formel (I), in denen R für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gege-

#### Le A 20 330

benenfalls durch Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenyl steht, X für ein Stickstoffatom oder die -CH-Gruppe steht, Y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -CH=CH- steht, Z für Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 10 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 20 4 Kohlenstoffaotmen substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenylalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil steht und m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe.

3. Verfahren zur Herstellung von 1-Hydroxyethylazol-Derivaten der Formel

30

$$Z_{\underline{m}} = \begin{array}{c} O_{\underline{m}} \\ V - C - R \\ C_{\underline{m}} \\ N = \begin{array}{c} N \\ N \end{array}$$

$$(I)$$

in welcher

- R für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- X für ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe steht,
- Y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>oder -CH=CH- steht,
- für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy,
  Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy,
  Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls
  - m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

sowie deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxirane der Formel

20

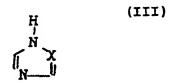
5

$$Z_{n} \longrightarrow Y - C - R \qquad (II)$$

in welcher

R, Y, Z und m die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Azolen der Formel



in welcher

die oben angegebene Bedeutung hat, X

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, und gegebenenfalls anschließend an die erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

- Pflanzenwachstumsregulierende und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-Hydroxyethyl-azol-Derivat der Formel (I) bzw. einem 15 Säureadditions-Salz oder Metallsalz-Komplex eines 1-Hydroxyethyl-azol-Derivates der Formel (I).
- Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachs-5) tums sowie zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der Formel 20 Le A 20 330

- (I) bzw. deren Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe auf die Pflanzen und/oder deren Lebensraum bzw. auf die Pilze und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 6) Verwendung von 1-Hydroxyethyl-azol-Derivaten der
  5 Formel (I) bzw. von Säureadditions-Salzen oder Metallsalz-Komplexen von 1-Hydroxyethyl-azol-Derivaten der
  Formel (I) zur Regulierung des Pflanzenwachstums bzw.
  zur Bekämpfung von Pilzen.
- 7) Verfahren zur Herstellung von pflanzenwachstums-10 regulierenden und fungiziden Mitteln dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Hydroxyethyl-azol-Derivate der Formel (I) bzw. Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe von 1-Hydroxyethyl-azol-Derivaten der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven
  15 Stoffen vermischt.
  - 8) Oxirane der Formel

$$Z_{\underline{n}} = 0 - CH_{2}$$
 (II)

in welcher

- R für Alkyl, gegebenfalls substituiertes

  Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
  - Y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>oder -CH=CH- steht,

- für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy,
  Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy,
  Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls
  substituiertes Phenylalkoxy steht und
- m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Oxiranen der Formel

 $Z_{2} \longrightarrow Y - C - R$   $Z_{3} \longrightarrow 0 - CH_{2}$ (III)

in welcher

5

- R für Alkyl, gegebenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- 15 Y für die Gruppierungen -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>oder -CH=CH- steht,
  - Z für Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkoxy steht und
  - m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht

Le A 20 330

20

dadurch gekennzeichnet, daß man Ketone der Formel

in welcher

R, Y, Z und m die oben angegebene Bedeutung haben,

entweder

5

10

a) mit Dimethyloxosulfonium-methylid der Formel

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

B) mit Trimethylsulfonium-methylsulfat der Formel

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels sowie in Gegenwart einer Base umsetzt.





# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

	EINSCHL	ÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER
ategorie		ents mit Angabe, soweit erforderlich, der	f betrifft Anspruch	ANMELDUNG (Int. CL.)
	AT - B - 3 • Patentan	46 850 (HOFFMANN) sprüche •	8,9	C 07 D 233/60 C 07 D 249/08
_		14 201 (HOFFMANN)	8,9	C 07 D 301/02 C 07 D 303/02 C 07 D 303/22
	DE - A1 - 2 7:  Patentan:	36 122 (BASF) spruch 1; Seiten.	1,4-7	A 01 N 43/50 A 01 N 43/64
	, 	- 54 890 (J.C.J.) sprüche •	1,4-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)  C 07 D 233/00 C 07 D 249/00 C 07 D 301/00 C 07 D 303/00 A 01 N 43/00
	Der vorliegende Recherchenb	erichi wurde für alle Palentansprüche erste	E C C	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund D: nichtschriftliche Olfenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument - aus andern Gründen angeführtes Dokument t: Mitglied der gleichen Patent- tamilie, übereinstimmendes
chercheno		Abschlußdatum der Recherche	Prüler	Dokument